

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

=> FSE DE2064096/PN

SEA DE2064096/PN
L1 1 DE2064096/PN

FSE
*** ITERATION 1 ***

SET SMARTSELECT ON
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING OFF
SET COMMAND COMPLETED

SEL L1 1- PN,APPS
L2 SEL L1 1- PN APPS 6 TERMS

SEA L2
L3 1 L2

DEL L3- Y
FSORT L1
L3 1 FSO L1

0 Multi-record Families
1 Individual Record Answer 1
0 Non-patent Records

SET SMARTSELECT OFF
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING DEF
SET COMMAND COMPLETED

=> D L3 BIB ABS TOT

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
AN 1972-44847T [28] WPIDS
TI Pyrimidine 5-carboxylic acid esters - from polychloroalkylimide acid
chlorides and beta-aminoacrylic acid esters, plant protec.

DC C02
PA (FARB) FARBEFAB BAYER AG
CYC 5

PI NL 7117900 A (197228)*
JP 47012975 A (197228)
DE 2064096 A (197229) <--
BE 777388 A (197230)
FR 2121033 A (197249)
DE 2064096 B 19780803 (197832) <--

PRAI DE 1970-2064096 19701228
AN 1972-44847T [28] WPIDS

Abstract of
DE 2064096

AB NL 7117900 A UPAB: 19930831
Title cpds. of gen formula (I):- where R1 and R2 are same or different H,
Cl, perchloromethyl or -ethyl, trichlorovinyl, trifluoromethyl or phenyl
mono- or poly substd. with Cl or CF3; R3 = opt. branched alkyl (1-12C) or
cycloalkyl (5-6C) both opt. mono- or poly substd. with alkoxy (1-3C),
alkylmercapto, nitrile, alkoxycarbonyl or phenyl, opt. substd. with one or
more F, Cl, alkyl (1-3C) or CF3; R4= as in R3 or also H, phenyl opt. mono-
or poly-substd. with F, Cl, alkyl (1-3C) or CF3; or naphthyl, are prepd.
by reacting cpds. (II):- R1-CCl2-N=CCl-R2 with cpds. (III):- at pref.
10-150 degrees C R4-C=CH-COOR3 in a mole ratio (II):(III)=1:1 to 1:4 in
inert solvent and in the presence of an acid-accepting agent.

=> LOGOFF
ALL L# QUERIES AND ANSWER SETS ARE DELETED AT LOGOFF
LOGOFF? (Y)/N/HOLD:log y
'LOG Y' IS NOT VALID HERE
For an explanation, enter "HELP LOGOFF".

=>

51

Int. Cl.:

C 07 d, 51/36

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 p, 7/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2064 096

Aktenzeichen: P 20 64 096.4

Anmeldetag: 28. Dezember 1970

Offenlegungstag: 6. Juli 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Pyrimidincarbonsäureestern

34

Zusatz zu: —

32

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Grohe, Klaus, Dr., 5000 Köln

DT 2064096

FARBENFABRIKEN BAYER AG

2064096

LEVERKUSEN-Bayerwerk

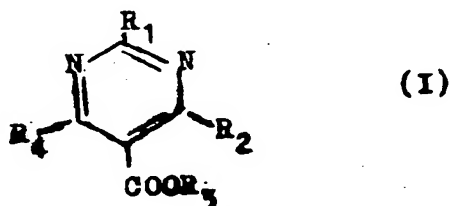
Patent-Abteilung Sh/La

24. Dez. 1970

Verfahren zur Herstellung von Pyrimidincarbonsäureestern

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Pyrimidin-5-carbonsäureestern, sowie neue Derivate der Pyrimidin-5-carbonsäureester.

Es wurde gefunden, daß man auf einfache Weise Pyrimidin-5-carbonsäureester der allgemeinen Formel I



in der

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Chlor, einen Perchlormethyl-, Perchlöräthyl-, Trichlorvinyl-, Trifluormethyl-Rest oder einen gegebenenfalls durch Chlor oder Trifluormethyl ein- oder mehrfach substituierten Phenyl-Rest bedeuten,

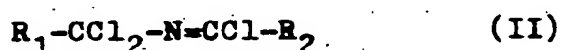
R_3 für einen gegebenenfalls verzweigten C_1 - C_{12} -Alkyl- oder einen C_5 - oder C_6 -Cycloalkylrest steht, wobei diese Reste gegebenenfalls durch eine C_1 - C_5 -Alkoxyl- oder Alkylmercaptogruppe, durch die Nitril- oder eine Alkoxy-carbonylgruppe, oder durch eine gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, einen C_1 - C_5 -Alkyl- oder den Trifluormethyl-

2

Rest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert sind, und

R_4 die gleiche Bedeutung wie R_3 hat oder für Wasserstoff oder für eine gegebenenfalls durch Fluor, durch Chlor, durch eine C_1 - C_3 -Alkyl- oder durch den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe sowie für die Naphthylgruppe steht,

herstellen kann, wenn man Polychloralkyl-imidsäurethchloride der allgemeinen Formel II



worin R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung haben, mit β -Aminoacrylsäureester der allgemeinen Formel III



worin R_3 und R_4 ebenfalls die oben angegebene Bedeutung besitzen, umgesetzt.

Zu den unter R_3 und R_4 genannten Resten werden folgende Gruppen beispielhaft genannt:

Für den C_1 - C_{12} -Alkylrest:

Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl und Isomere, Pentyl, Hexyl, Octyl und Dodecyl,

Für die C_1 - C_3 -Alkoxygruppe:

Methoxy, Äthoxy, Propoxy und Isopropoxy,

Für die C_1 - C_4 -Alkylmercaptogruppe:

Methylmercapto, Äthylmercapto, Propylmercapto und Isopropylmercapto

und für die Alkoxycarbonylgruppe:

Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Polychloralkylimidsäurechloride sind bekannt. Sie werden z.B. durch Chlorierung von tert. Aminen, tert.-Carbaminsäurechloriden oder N-Alkylimidsäurechloriden erhalten (Neuere Meth. der präp. org. Chemie, Bd. VI, S.1 (1970)).

Bevorzugt werden zur erfindungsgemäßen Reaktion eingesetzt: Dichlormethylisocyaniddichlorid, N-Pentachloräthylisocyaniddichlorid, *d,d*-Dichlorbenzylisocyaniddichlorid, *d,d*-Dichlorpentachlorbenzylisocyaniddichlorid, Pentachlorallylisocyaniddichlorid, *d,d*-Dichlor-*o*-chlorbenzylisocyaniddichlorid, *d,d*-Dichlor-*m*-chlorbenzylisocyaniddichlorid, *d,d*-Dichlor-*p*-chlorbenzylisocyaniddichlorid, *d,d*-Dichlor-3,4-dichlorbenzylisocyaniddichlorid, *d,d*-Dichlor-*m*-trifluormethylbenzylisocyaniddichlorid, N-Pentachloräthyl-trichloracetimidsäurechlorid, N-(*d,d*-Dichlorbenzyl)-trichloracetamidsäurechlorid, N-(*d,d*-Dichlor-2-chlorbenzyl)-trichloracetimidsäurechlorid, besonders bevorzugt ist Trichlormethylisocyaniddichlorid.

Gleichfalls bekannt und gut zugänglich sind die β -Aminoacrylsäureester. Sie können auf einfache Weise durch Umsetzung von Acylessigester mit Ammoniak (Organicum, Organisch Chem. Grundpraktikum VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften Berlin S.354 (1964) durch Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Cyanessigester (Collection of Czechoslovak Chemical Communications 25, 607 (1960)) sowie durch Umsetzung von Propiolsäureester mit Ammoniak oder Harnstoff (Monatshefte f. Chemie 36, 109 (1915)) hergestellt werden.

In der erfindungsgemäßen Umsetzung finden bevorzugt Verwendung β -Aminocrotonsäure-*n*-butylester, β -Aminocrotonsäurebenzylester, β -Aminozimtsäureäthylester, *p*-Chlor- β -aminozimtsäureäthylester, β -Amino- β -äthyl-acrylsäureäthylester, β -Amino- β -*n*-butyl-acrylsäureäthylester, sowie die bisher noch nicht bekannten durch Umsetzung der entsprechenden bekannten Acylessigester mit Ammoniak herstellbaren Verbindungen β -Aminocrotonsäurecyclohexylester, β -Aminocrotonsäure- β' -cyanäthylester, β -Aminocrotonsäuredodecylester, β -Amino- β -cyclohexyl-acrylsäureäthylester, β -Amino- β -(*p*-chlorbensyl)-acrylsäureäthylester und β -Aminocrotonsäure- β' -propoxyäthylester. Besonders bevorzugt sind β -Aminocrotonsäuremethylester und β -Aminocrotonsäureäthylester.

Die erfindungsgemäße Umsetzung der Perchloralkylimidsäurechloride mit den β -Aminoacrylsäureestern wird bei Temperaturen von 0 - 250 °C, vorz. bei 10-150 °C durchgeföhrt.

Im allgemeinen werden das Perchloralkylimidsäurechlorid und der β -Aminoacrylsäureester im Molverhältnis 1:1 bis 1:4 in Substanz oder bevorzugt in einem indifferenten Lösungsmittel auf 30 - 250 °C, vorzugsweise auf 30 - 150 °C erhitzt, wobei zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs vorzugsweise im stöchiometrischen Verhältnis eine Base zugegeben wird.

In einer Variante dieses Verfahrens werden die beiden Reaktionskomponenten vorzugsweise äquimolekular, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und/oder eines indifferenten Lösungsmittels auf 30 - 250 °C, vorzugsweise auf 30 - 150 °C bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt.

In einer weiteren, speziellen Variante dieses Verfahrens werden ungefähr äquimolare Mengen der beiden Reaktionskomponenten in einem Zweiphasensystem aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren indifferenten Lösungsmittel in Gegenwart der stöchiometrischen Menge Base bei 0 - 50 °C, vorzugsweise bei 10 - 20 °C zur Umsetzung gebracht.

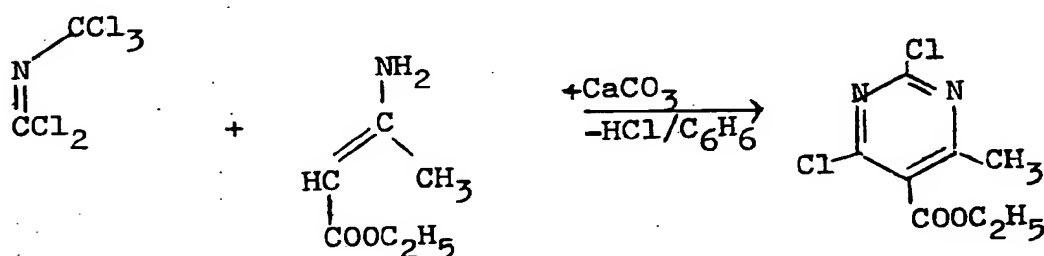
Für das erfindungsgemäße Verfahren finden gegebenenfalls als indifferente Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. Benzol, Toluol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, sowie Äther, Tetrahydrofuran, Sulfolan Verwendung.

Zur Neutralisation des freiwerdenden Chlorwasserstoffs können sowohl anorganische Basen vorzugsweise Calciumcarbonat sowie Bariumcarbonat, Calciumoxid, Bariumoxid, Natriumbicarbonat, Natriumacetat oder Aetznatron als auch organische Basen wie z.B. Pyridin, Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcarb-

amidsäureester, Triäthylendiamin, 1,8-Diazabicyclo 5,4,0 undec-7-en, Äthyldiisopropylamin und Äthyldicyclohexylamin Verwendung finden..

Als Katalysatoren für die zweite Verfahrensvariante finden Triarylphosphine wie z.B. Triphenylphosphin oder Tris-para-chlorphenylphosphin oder schwache organische Basen, vorzugsweise Triaryl- oder Alkyldiarylamine (z.B. Triphenyl-, N-Methyldiphenyl- oder N-Äthyldiphenylamin) sowie Lewis-Säuren (z.B. Eisen-III-chlorid, Aluminiumchlorid oder Zinntetrachlorid) Verwendung.

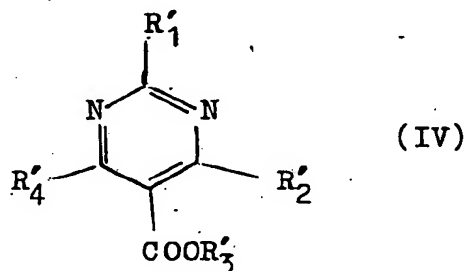
Verwendet man beispielsweise Trichlormethylisocyaniddichlorid und β -Aminocrotonsäureäthylester als Ausgangsverbindungen, CaCO_3 als Base und Benzol als Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren, so kann der Reaktionsablauf in etwa durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Das bei dieser Durchführungsart durch die Neutralisation des Chlorwasserstoffs gebildete Wasser führt einen Teil des β -Aminocrotonsäureäthylesters in Acetessigsäureäthylester über.

Die auf diese Weise darstellbaren Pyrimidin-5-carbonester können durch Umkristallisation oder Destillation gereinigt werden.

Außer den auf diese Weise darstellbaren bereits bekannten Pyrimidin-5-carbonsäureestern ist eine große Zahl neuer Pyrimidin-5-carbonsäureester zugänglich geworden, die durch die allgemeine Formel IV



gekennzeichnet sind, wobei

R_1' und R_2' gleich und verschieden sein können und Chlor, einen Perchlormethyl-, Perchloräthyl-, Trichlorvinyl- oder Trifluormethylrest bedeuten,

R_3' für einen gegebenenfalls verzweigten C_1 - C_{12} -Alkyl- oder für einen Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest steht, wobei dieser Rest gegebenenfalls durch eine C_1 - C_3 -Alkoxy- oder Alkylmercaptogruppe, durch die Nitril- oder eine Alkoxycarbonylgruppe, sowie durch eine gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, einen C_1 - C_3 -Alkyl- oder den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert sein kann und

R_4' für einen C_1 - C_{12} -Alkyl- oder für einen Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest steht, wobei dieser Rest gegebenenfalls durch die Nitril- oder Alkoxycarbonylgruppe sowie durch eine gegebenenfalls durch Halogen, durch eine C_1 - C_3 -Alkyl- oder durch die Trifluormethylgruppe ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert sein kann, oder für einen gegebenenfalls durch Fluor, durch Chlor,

4

durch eine C_1-C_3 -Alkyl- oder durch die Trifluormethyl-
grupp substitui rten Phenylrest sowie für den Naphthyl-
rest steht.

Zu den unter R_3 und R_4 genannten Resten werden folgende Gruppen
beispielhaft genannt:

Für den C_1-C_{12} -Alkylrest:

Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl und Isomere, Pentyl
Hexyl, Octyl und Dodecyl,

für die C_1-C_3 -Alkoxygruppe:

Methoxy, Äthoxy, Propoxy, und Isopropoxy,

Für die C_1-C_4 -Alkylmercaptogruppe:

Methylmercapto, Äthylmercapto, Propylmercapto und Isopropyl-
mercapto

und für die Alkoxycarbonylgruppe:

Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl.

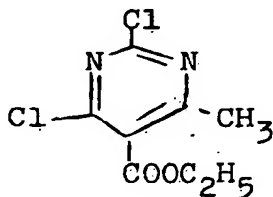
Im Rahmen dieser durch die allgemeine Formel gekennzeichneten
Verbindungen sind bevorzugt 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-
carbonsäureisopropylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-
carbonsäure-n-butylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-
carbonsäure-n-dodecylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-
carbonsäurecyclohexylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-
carbonsäurebenzylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-car-
bonsäure- β -cyanäthylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-
carbonsäure- β -propoxyäthylester, 2,4-Dichlor-6-cyclohexyl-
pyrimidin-5-carbonsäureäthylester, 2,4-Dichlor-6-phenyl-pyrimi-
din-5-carbonsäureäthylester, 2,4-Dichlor-6-(p-chlorphenyl)-
pyrimidin-5-carbonsäureäthylester, 2,4-Dichlor-6-(p-chlorbenzyl)-
pyrimidin-5-carbonsäureäthylester und besonders bevorzugt
2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäuremethylester, 2,4-
Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester.

Die Pyrimidin-5-carbonsäureester sind wertvolle Ausgangsproduk-
te für die Synthese von Pflanzenschutzmitteln und können auch
direkt als solche Verwendung finden.

Le A 15 391

Beispiel 1

Eine Lösung von 968 g (4,5 Mol) Trichlormethylisocyanidchlorid in 850 ml trockenem Benzol wird unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 1161 g (9 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester in 650 ml Benzol versetzt. Dann gibt man 500 g (5 Mol) CaCO_3 zu und erhitzt vorsichtig auf $35-40^\circ \text{C}$, wobei stürmische Gasentwicklung eintritt. Wenn die Gasentwicklung schwächer wird, nach ca. 1,5 Stdn., erhitzt man noch 1 Std. unter Rückfluß zum Sieden. Die Suspension wird dann heiß abgesaugt und der Rückstand gut mit Benzol gewaschen. Das Filtrat wird i.V. vom Benzol befreit und das zurückbleibende dunkelbraune Öl i. Feinvak. fraktioniert. Man erhält ca. 750g (71% d.Th.) 2,4-Dichlor-6-methylpyrimidin-5-carbonsäureäthylester der Formel



vom Kp $115-120^\circ \text{C}$ /0,4-0,5 Torr, n_D^{20} : 1,5188

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (Molgewicht 235)

	C	H	Cl
Ber.:	40,8 %	3,41 %	30,2 %
Gef.:	40,9 %	3,7 %	29,7 %

Beispiel 2

Eine Lösung von 86 g (0,4 Mol) Trichlormethylisocyanididichlorid in 125 ml CCl_4 wird bei 0-10° C tropfenweise mit einer Lösung von 51,6 g (0,4 Mol) β -Amino-crotonsäureäthylester in 125 ml CCl_4 versetzt. Dann gibt man 100 ml Eiswasser zu und trägt bei 0-10° C portionsweise 101 g (1,2 Mol) NaHCO_3 ein. Man rührt anschließend bei 10-20° C bis zur Beendigung der Gasentwicklung, trennt die CCl_4 -Phase ab, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Durch fraktionierte Destillation erhält man 20 g 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester vom Kp. 110-115° C / 0,3 Torr.

Beispiel 3

Eine Lösung von 64,5 g (0,3 Mol) Trichlormethylisocyanididichlorid in 100 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit einem Gemisch von 40 g (0,3 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester und 105 g (0,9 Mol) N,N-Dimethylcarbamidsäureäthylester versetzt. Man erhitzt 1 Std. auf 40-50° C und dann 1 Std. zum Sieden. Durch fraktionierte Destillation werden 40 g 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester erhalten.

Beispiel 4

Die Lösung von 64,5 g (0,3 Mol) Trichlormethylisocyanididichlorid in 40 ml Chlorbenzol wird unter Eiskühlung zunächst mit 40 g (0,3 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester und dann mit 0,5 g Triphenylphosphin (oder N-Methyldiphenylamin) versetzt. Man erhitzt bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Sieden und fraktioniert dann i. Vak. Bei 110-115° C / 0,3 Torr gehen ca. 35 g 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester über.

Beispiel 5

64,5 g (0,3 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid werden unter Eiskühlung und Rühren portionsweise mit 40 g (0,3 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester versetzt. Man gibt dann 0,5 g Eisen-III-chlorid zu und erhitzt auf 120-130° C bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Durch fraktionierte Destillation erhält man 25 g 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester.

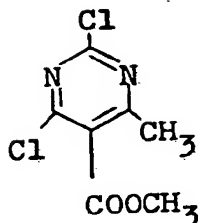
Beispiel 6

0,4 Mol Trichlormethylisocyaniddichlorid werden unter Eiskühlung und Rühren portionsweise bei 0-10° C mit 0,4 Mol β -Aminocrotonsäureäthylester versetzt. Man erhitzt ca. 1 Std. auf 60-70° C, 1 Std. auf 110-120° C und 1 Std. auf 130-140° C. Durch fraktionierte Destillation werden 18 g 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester erhalten.

Beispiel 7

Eine Lösung von 215 g (1 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 700 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren portionsweise mit 230 g (2 Mol) β -Aminocrotonsäuremethylester und 150 g CaCO_3 versetzt. Man erhitzt vorsichtig bis zum Beginn der Gasentwicklung auf 40-60° C und entfernt dann die Heizquelle. Die Temperatur wird 1 Std. auf 50-60° C gehalten, wobei gelegentlich gekühlt werden muß. Dann erhitzt man noch 1 Std. zum Sieden. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Beispiel 1 beschrieben. Die fraktionierte Destillation liefert 80 g der Verbindung der Formel

11



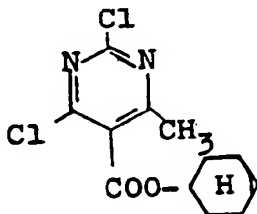
vom Kp 147-151°C/14 Torr. Der 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäuremethylester kristallisiert rasch beim Stehen. Nach Umkristallisation aus Waschbenzin (Kp 110-140°C) schmelzen die farblosen Kristalle bei 79-81°C.

Analyse: $C_7H_6Cl_2N_2O_2$ (Molgewicht 221)

	C	H	Cl	N
Ber.:	38,0 %	2,71 %	32,1 %	12,68 %
Gef.:	38,3 %	2,9 %	31,7 %	12,6 %

Beispiel 8

Eine Lösung von 86 g (0,4 Mol) Trichlormethylisocyanidchlorid in 400 ml trockenem Benzol wird bei 10-20°C tropfenweise mit einer Lösung von 146 g (0,8 Mol) β -Aminocrotonsäurecyclohexylester in 40 ml Benzol und darauf mit 60 g (0,6 Mol) $CaCO_3$ versetzt. Man erhitzt auf 40-50°C, bis die Gasentwicklung nachläßt und kocht dann noch 1 Std. unter Rückfluß. Aufarbeitung wie Beispiel 1. Durch fraktionierte Destillation erhält man 80 g der Verbindung der Formel



12

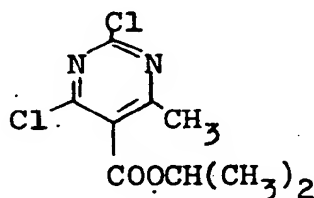
vom Kp 135-137° C / 0,14 Torr, n_D^{20} : 1,5292

Analys : $C_{12}H_{14}Cl_2N_2O_2$ (Molgewicht 289)

	C	H	Cl	N
Ber.:	50,0 %	4,85 %	24,4 %	9,7 %
Gef.:	50,5 %	4,8 %	23,4 %	9,7 %

Beispiel 9

Eine Lösung von 129 g (0,6 Mol) Trichlormethylisocyanidchlorid in 450 ml trockenem Benzol wird bei 10-20° C zunächst mit einer Lösung von 172 g (1,2 Mol) β -Aminocrotonsäureisopropylester in 200 ml trockenem Benzol und dann mit 90 g (0,9 Mol) $CaCO_3$ versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Durch fraktionierte Destillation erhält man 100 g der Verbindung der Formel



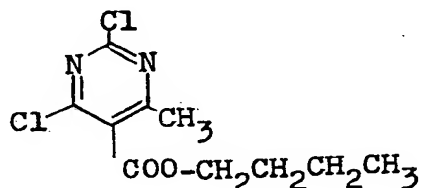
vom Kp 120-122° C/0,6-0,8 Torr, n_D^{20} : 1,5094

Analyse: $C_6H_{10}Cl_2N_2O_2$ (Molgewicht 249)

	N
Ber.:	11,25 %
Gef.:	11,3 %

Beispiel 10

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyanid-dichlorid in 300 ml abs. Benzol wird bei 10-20° C mit einer Lösung 157 g (1 Mol) β -Aminocrotonsäure-n-butylester in 200 ml Benzol und 75 g (0,75 Mol) CaCO_3 versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie in Beispiel 1. Durch fraktionierte Destillation erhält man 95 g der Verbindung der Formel



vom Kp. 138° C / 0,9 Torr, n_D^{20} : 1,5105.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (Molgewicht 263)

N

Ber.: 10,65 %

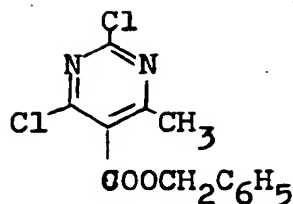
Gef.: 10,8 %

Beispiel 11

Eine Lösung von 86 g (0,4 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 400 ml trockenem Benzol wird bei 10-20° C mit einer Lösung von 153 g (0,8 Mol) β -Aminocrotonsäurebenzylester in 50 ml Benzol und 60 g (0,6 Mol) CaCO_3 versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Destillation liefert 35 g der Verbindung

2064096

der Formel



vom Kp 149-151° C / 0,2 Torr, n_D^{20} : 1,5683

Analyse: $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O_2$ (Molgewicht 297)

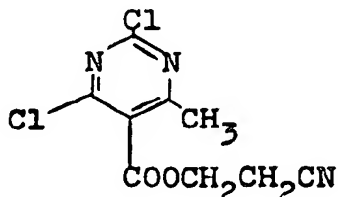
N

Ber.: 9,44 %

Gef.: 9,0 %

Beispiel 12

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyanid-dichlorid in 350 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20 °C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 155 g (1 Mol) β -Aminocrotonsäure- β' -cyanäthylester in 200 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) $CaCO_3$ versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Feinvakuumdestillation liefert 55 g der Verbindung der Formel



vom Kp 163-167° C / 0,2 Torr, n_D^{20} : 1,5314

Le A 13 391

- 14 -

209828/1150

2064096

15

Analyse: $C_9H_7Cl_2N_3O_2$

(Molgewicht 260)

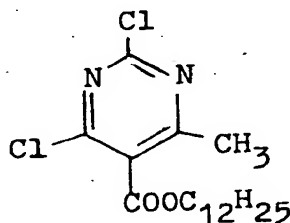
N

Ber.: 16,16 %

Gef.: 16,2 %

Beispiel 13

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyanidchlorid in 300 ml abs. Benzol wird bei 10-20 °C mit einer Lösung von 269 g (1 Mol) β -Aminocrotonsäure-n-dodecylester in 300 ml Benzol sowie 75 g (0,75 Mol) $CaCO_3$ versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Durch fraktionierte Destillation erhält man 115 g der Verbindung der Formel



vom Kp 205 - 207 °C / 0,7 Torr.

Analyse: $C_{18}H_{28}Cl_2N_2O_2$ (Molgewicht 375)

N

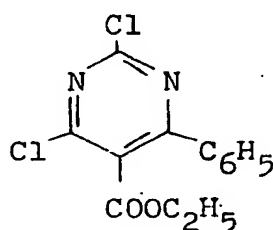
Ber.: 7,46 %

Gef.: 7,3 %

16

Beispiel 14

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyanid-dichlorid in 400 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20 °C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 191 g (1 Mol) β -Aminozimtsäureäthylester in 250 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) CaCO_3 versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Destillation liefert 95 g der Verbindung der Formel



vom Kp 138-142 °C / 0,15 Torr, n_D^{20} : 1,5884

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (Molgewicht 297)

N

Ber.: 9,44 %

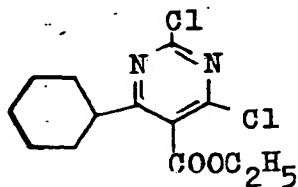
Gef.: 9,3 %

Beispiel 15

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 350 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10 - 20 °C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 197 g (1 Mol) β -Cyclohexyl- β -aminoacrylsäureäthylester in 250 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) CaCO_3 versetzt.

2064096

Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Destillation liefert 85 g der Verbindung der Formel



vom Kp. 140-145°C / 0,15 Torr.

Analyse: $C_{13}H_{16}Cl_2N_2O_2$ (Molgewicht 303)

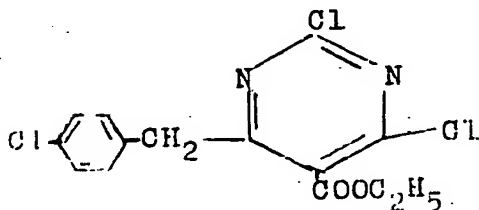
N

Ber.: 9,25 %

Gef.: 9,1 %

Beispiel 16

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyanidchlorid in 450 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20°C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 239,5 g (1 Mol) β -(p-Chlorbenzyl)- β -aminoacrylsäureäthylester in 250 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) $CaCO_3$ versetzt. Weitere Durchführung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Destillation liefert 92 g der Verbindung der Formel



Le A 18 341

- 17 -

209828/1150

18
vom Kp. 165-168°C / 0,2 Torr.

Analyse: $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O_2$ (Molgewicht 345,4)

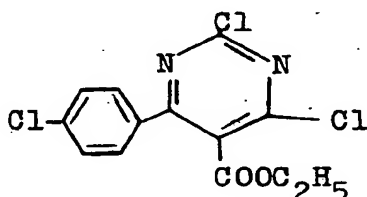
N

Ber.: 8,11 %

Gef.: 8,3 %

Beispiel 17

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyanidchlorid in 350 ml trockenem Benzol wird unter Rühren bei 10-20°C zunächst mit einer Lösung von 225,5 g (1 Mol) β -(p-Chlorphenyl)- β -aminoacrylsäureäthylester und dann mit 75 g (0,75 Mol) $CaCO_3$ versetzt. Weitere Durchführung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Destillation liefert 105 g der Verbindung der Formel



vom Kp. 153-156°C / 0,3 Torr.

Analyse: $C_{13}H_9Cl_3N_2O_2$ (Molgewicht 331,5)

N

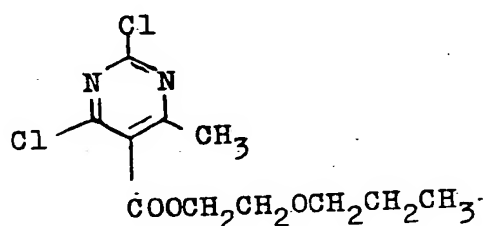
Ber.: 8,45 %

Gef.: 8,3 %

Le A 13 591

Beispiel 18

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 350 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20°C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 187 g (1 Mol) β -Amino-crotonsäure- β' -propoxy-äthylester in 200 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) CaCO_3 versetzt. Weitere Durchführung wie bei Beispiel 1. Die Destillation liefert 92 g der Verbindung der Formel



vom Kp. 133-135°C / 0,1 Torr.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$

N

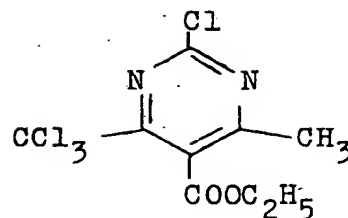
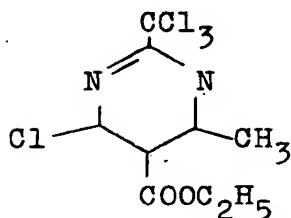
Ber.: 9,55 %

Gef.: 9,5 %

Beispiel 19

Eine Lösung von 149 g (0,5 Mol) Pentachloräthylisocyaniddichlorid in 350 ml Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20°C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 129 g (1 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester in 150 ml Benzol und anschließend mit 75 g (0,75 Mol) CaCO_3 versetzt. Man erhitzt 4 - 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden. Weitere Durchführung wie bei Beispiel 1.

Die Destillation liefert 25 g eines Gemisches der Verbindungen der Formeln



vom Kp. 134-137°C / 0,4 Torr

Analyse: $C_9H_8Cl_2N_2O_2$ (Molgewicht 317,8)

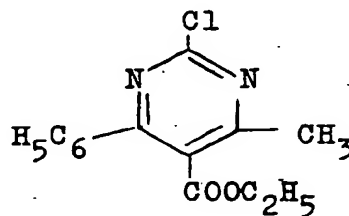
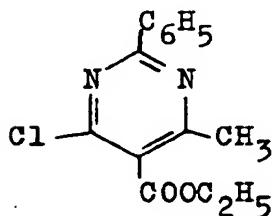
N

Ber.: 8,83 %

Gef.: 8,7 %

Beispiel 20

Die Lösung von 128,5 g (0,5 Mol) α,α -Dichlorbenzylisocyanid-dichlorid in 400 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20°C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 129 g (1 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester in 150 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) $CaCO_3$ versetzt. Man erhitzt bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Sieden. Weitere Durchführung wie bei Beispiel 1. Die Destillation liefert 25 g eines Gemisches der Verbindungen der Formeln



2064096

21

vom Kp. 136-139°C / 0,15 Torr

Analyse: $C_{14}H_{13}ClN_2O_2$ (Molgewicht 276,5)

N

Ber.: 10,1 %

Gef.: 10,2 %

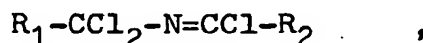
Le A 13 391

- 21 -

209828/1150

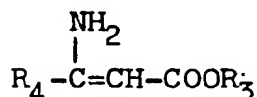
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidin-5-carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß Polychloralkylimidsäurechloride der allgemeinen Formel



wobei die Reste

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Chlor, einen Perchlormethyl-, Perchloräthyl-, Trichlorvinyl-, Trifluormethyl-Rest oder einen gegebenenfalls durch Chlor oder den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest bedeuten, mit β -Aminoacrylsäureestern der allgemeinen Formel

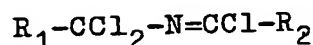


wobei

R_3 für einen gegebenenfalls verzweigten $C_1 - C_{12}$ -Alkyl- oder $C_5 - C_6$ -Cycloalkylrest steht und dieser Rest gegebenenfalls durch eine Alkoxy- oder Alkylmercaptogruppe, durch die Nitril- oder Alkoxycarbonylgruppe oder durch eine gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, einen C_1-C_3 -Alkyl oder den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert ist und

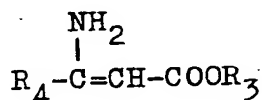
R_4 die gleiche Bedeutung wie R_3 hat oder für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls durch Fluor, durch Chlor, durch einen C_1-C_3 -Alkyl- oder Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe sowie für die Naphthylgruppe steht, umgesetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidin-5-carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß Polychloralkylimidsäurechloride der allgemeinen Formel



wobei

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, einen Perchlormethyl-, Perchloräthyl-, Trifluormethylrest oder einen gegebenenfalls durch Chlor ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest bedeuten, mit β -Aminoacrylsäureester der allgemeinen Formel



wobei

R_3 für den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Dodecyl- oder Cyclohexyl-Rest steht, wobei dieser Rest gegebenenfalls durch eine Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, die Nitril-, die Methoxycarbonyl-, die Äthoxycarbonyl- oder durch eine Phenylgruppe substituiert ist und

R_4 für Wasserstoff, für den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Cyclohexyl-Rest oder für einen gegebenenfalls durch Chlor oder durch ein Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Isopropylrest substituierte Phenylgruppe sowie für die Naphthylgruppe steht, umgesetzt.

3. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidin-5-carbonsäureester, dadurch gekennzeichnet, daß als Polychloralkylimidsäurechloride

Dichlormethylisocyaniddichlorid, N-Pentachloräthylisocyaniddichlorid, α, α -Dichlorbenzylisocyaniddichlorid, α, α -Dichlorpentachlorbenzylisocyaniddichlorid, Pentachlorallylisocyaniddichlorid, α, α -Dichlor-o-chlorbenzylisocyaniddichlorid, α, α -Dichlor-m-chlorbenzylisocyaniddichlorid, α, α -Dichlor-p-chlorbenzylisocyaniddichlorid, α, α -Dichlor-3,4-dichlorbenzylisocyaniddichlorid, α, α -Dichlor-m-trifluormethylbenzylisocyaniddichlorid, N-Pentachloräthyl-trichloracetimidsäurechlorid, N-(α, α -Dichlorbenzyl)-trichloracetimidsäurechlorid, N-(α, α -Dichlor-2-chlorbenzyl)-trichloracetimidsäurechlorid oder N-(α, α -Dichlor-2,4-dichlorbenzyl)-trichloracetimidsäurechlorid

und als β -Aminoacrylsäureester

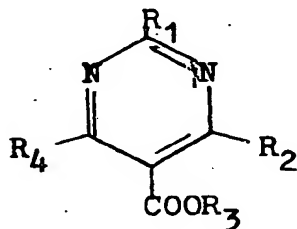
β -Aminocrotonsäure-n-butylester, β -Aminocrotonsäurecyclohexylester, β -Aminocrotonsäurebenzylester, β -Aminocrotonsäure- β -cyanäthylester, β -Aminozimtsäuremethylester, β -Aminozimtsäureäthylester, p-Chlor- β -aminozimtsäureäthylester, β -Amino- β -äthyl-acrylsäureäthylester, β -Amino- β -n-butyl-acrylsäureäthylester, β -Amino- β -cyclohexyl-acrylsäureäthylester, β -Aminocrotonsäuredodecylester, β -Amino- β -(p-chlorbenzyl)-acrylsäureäthylester oder β -Aminocrotonsäure- β' -propoxyäthylester Verwendung finden.

4. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidin-5-carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß Trichlormethylisocyaniddichlorid und β -Aminocrotonsäuremethylester oder β -Aminocrotonsäureäthylester Verwendung finden.

5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Reaktion Temperaturen von 0 bis 250°C eingehalten werden.

6. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Reaktion Temperaturen von 0° bis 150°C eingehalten werden.
7. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an β -Aminoacrylsäureester so bemessen wird, daß 1 bis 4 Äquivalente pro Mol Polychloralkylimidsäurechlorid zur Verfügung stehen.
8. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Benzol, Toluol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Äther, Tetrahydrofuran, Sulfolan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff Verwendung finden.
9. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den bei der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoff mit Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumoxid, Bariumoxid, Natriumbicarbonat, Natriumacetat, Aetznatron, Pyridin, Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcarbaminsäureester, Triäthylendiamin, 1,8-Diaza-bicyclo [5,4,0]undec-7-en, Äthyl-diisopropylamin oder Äthyl-dicyclohexylamin als Base bindet.
10. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Triarylphosphinen oder Triaryl- oder Alkyldiarylaminen, Eisen-III-chlorid, Aluminiumchlorid oder Zinn-tetrachlorid als Katalysator durchführt.
11. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion zweiphasig, an der Grenzfläche eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels und Wasser in Gegenwart einer Base gemäß Anspruch 9 bei 0° bis 20°C durchgeführt wird, wobei als Lösungsmittel Benzol, Toluol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Äther, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff Verwendung finden.

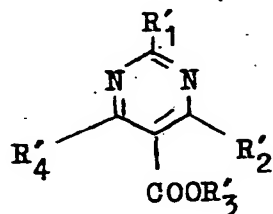
12. Pyrimidin-5-carbonsäureester der allgemeinen Formel



dadurch gekennzeichnet, daß

- R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und für Chlor, den Perchlormethyl-, den Perchloräthyl-, den Trichlorvinyl- oder den Trifluormethylrest stehen,
- R_3 für einen gegebenenfalls verzweigten C_1 - C_{12} -Alkyl-Rest oder einen C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl-Rest steht, wobei dieser Rest gegebenenfalls durch eine Alkoxy- oder Alkylmercapto-Gruppe, durch die Nitril- oder Alkoxy-carbonylgruppe oder durch eine gegebenenfalls durch Halogen, durch einen C_1 - C_3 -Alkyl- oder durch den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert ist und
- R_4 für einen C_1 - C_{12} -Alkyl- oder einen C_5 - oder C_6 -Cycloalkylrest steht, wobei dieser Rest wiederum gegebenenfalls durch die Nitril- oder Alkoxy-carbonylgruppe sowie durch eine gegebenenfalls durch Halogen, einen C_1 - C_3 -Alkylrest oder den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert ist und ferner für eine gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, einen C_1 - C_3 -Alkyl- oder den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe sowie für die Naphthylgruppe steht.

13. Pyrimidin-5-carbonsäure ester der allg meinen Formel



dadurch gekennzeichnet, daß

R'_1 und R'_2 gleich oder verschieden sind und für Chlor, den Perchlormethyl-, den Perchloräthyl-, den Trifluorvinyl- oder den Trifluormethylrest stehen,

R'_3 für den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Dodecyl- oder Cyclohexyl-Rest steht, wobei dieser Rest gegebenenfalls durch eine Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, die Nitril-, die Methoxycarbonyl-, die Äthoxycarbonyl- oder durch eine Phenylgruppe substituiert ist und

R'_4 für den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Cyclohexyl-Rest oder für einen gegebenenfalls durch Chlor oder durch eine Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Isopropyl-Rest substituierte Phenylgruppe sowie für die Naphthylgruppe steht.

14. 2,4-Dichlor-6-methylpyrimidin-5-carbonsäurepropylester,
 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-n-butylester,
 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-n-dodecylester,
 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäurecyclohexylester,
 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäurebenzylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure- β -cyanäthylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure- β -propoxyäthylester,

2,4-Dichlor-6-cyclohexyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester,
2,4-Dichlor-6-phenyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester, 2,4-
Dichlor-6-(p-chlorphenyl)-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester und
2,4-Dichlor-6-(p-chlorbenzyl)-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester.

151. 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäuremethylester
und 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester.

